ÜBER EINEN APPARAT ZUR MESSUNG DER DAMPFSPANNUNGEN VERDÜNNTER WÄSSERIGER LÖSUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT

VON

RUDOLF MAIER

AUS SCHORNDORF.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1909.

Von der Fakultät angenommen am 30. Juni 1909.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Über die Dampfspannungen verdünnter wässeriger Lösungen hat Dieterici zwei Arbeiten[1]) veröffentlicht, deren Ergebnisse eine befriedigende Übereinstimmung zeigen in Anbetracht der bei solchen Messungen auftretenden Schwierigkeiten. Namentlich die zweite derselben ließ es zwar sehr wenig wahrscheinlich erscheinen, in einer neuen Untersuchung wesentlich exaktere Werte zu erhalten. Bei der Bedeutung, welche diese Werte für die Kenntnis der Theorie der Lösungen haben, schien eine Wiederholung solcher Messungen aber doch wünschenswert, da inzwischen von Hering[2]) ein Manometer beschrieben worden ist, das für den vorliegenden Zweck in mancher Hinsicht geeigneter erschien, als die von Dieterici benützten Druckmeßapparate. Zweck der vorliegenden Arbeit war es, zur Messung solcher Dampfspannungen eine Anordnung auszuarbeiten, welche in der Anwendung nicht zu umständlich war. Mancherlei Hindernisse waren dabei zu überwinden, namentlich war erst eine Umgestaltung des Manometers erforderlich, um für die Messung solch niedriger Drucke verwendbar zu werden.

Angewandt wurde dieselbe Methode, die auch Dieterici benutzte, nach der man die Dampfspannungsdifferenz von Wasser und Lösung beobachtet und bei der sich nur der Teil, der Wasser und Lösung enthält, auf möglichst konstanter Temperatur befinden muß. Der übrige Apparat hat eine Temperatur, die um ungefähr 10^0 höher liegt, ihre Inkonstanz ist von unbedeutenderem Einfluß.

1) C. Dieterici, Wied. Ann. **62.** p. 616—643. 1897; **67.** p. 859 bis 870. 1899.

2) E. Hering, Tübinger Dissertation 1906.

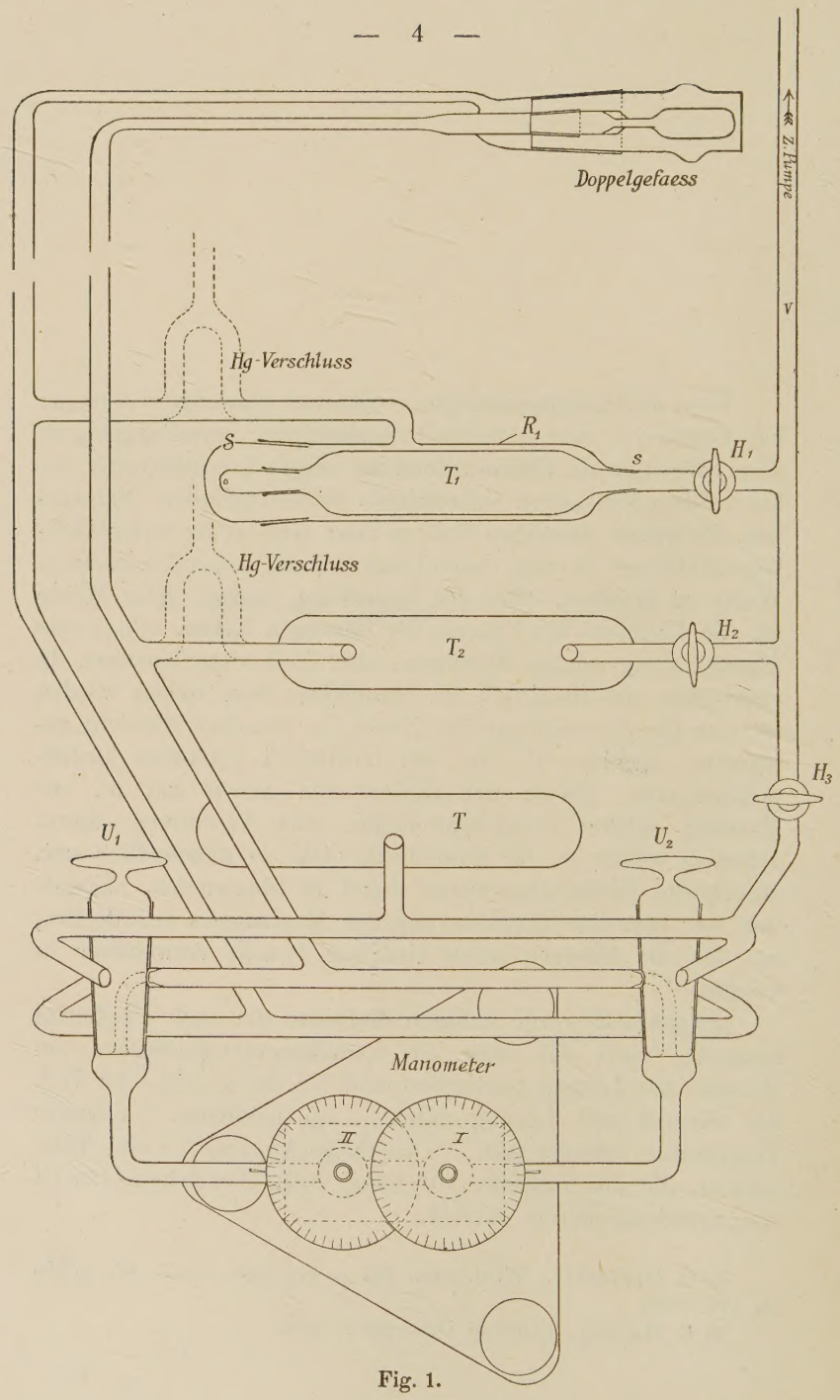
Doppelgefaess
Z. Pumpe
V
Hg-Verschluss
S
R_1
s
H_1
T_1
Hg-Verschluss
H_2
T_2
H_3
T
U_1
U_2
Manometer
II
I

Fig. 1.

Der Apparat, mit dem die Dampfspannung des Wassers und der Lösung auch direkt gemessen werden konnte, ist in Fig. 1 skizziert. Als Hauptteile sind zu nennen: das Doppelgefäß zur Aufnahme des reinen Wassers und der Lösung, das Manometer, sowie die Hähne U_1 und U_2, durch welche die zu den Druckmessungen notwendigen Verbindungen hergestellt werden konnten. Die Trockenröhre T wurde gebraucht, wenn die Dampfspannung des reinen Wassers oder der Lösung direkt gemessen werden sollte. Durch die Trockenröhren T_1 und T_2 konnten Dampfraum von Lösung und Wasser für sich evakuiert werden, so daß beim Frischansetzen der Schliffe nicht der ganze Apparat mit ausgepumpt werden mußte. Durch ein Eisbad wurde das Doppelgefäß auf der Temperatur von 0° gehalten, während sich der übrige Apparat auf Zimmertemperatur, ungefähr auf 15° C befand.

Das Doppelgefäß

ist in Fig. 1 im Längsschnitt dargestellt, Maßstab 1 : 3,5.

Es besteht aus zwei Schliffen, welche in leicht ersichtlicher Weise ineinander geschmolzen sind. Die abnehmbaren Teile dieses so gebildeten Doppelgefäßes dienen zur Aufnahme von Wasser und Lösung. Das innere Gefäß, ein Platinfläschchen, das an dem inneren Schliff angeschmolzen war, nahm das Wasser auf. Die Lösung befand sich im äußeren, größeren Gefäß, der aufgeblasene Wulst an letzterem erwies sich als notwendig, um dem beim Evakuieren auftretenden Spritzen möglichst zu begegnen. Wasser und Lösung befinden sich also unmittelbar nebeneinander, nur getrennt durch die 0,5 mm dicke Wand des Platinfläschchens. Diese Anordnung ermöglichte einen sehr raschen Ausgleich vorhandener Temperaturdifferenzen zwischen Wasser und Lösung. So konnte z. B. deutlich erkannt werden, daß die Temperaturdifferenzen, welche bei der Messung einer Normallösung durch das Kommutieren der Drucke hervorgerufen werden, sich innerhalb höchstens fünf Minuten ausgeglichen hatten. Bei den Vorversuchen bestand das Doppelgefäß aus Glas, dabei dauerte dieser Vorgang ungefähr zehn Minuten.

Das Manometer.

Seine Konstruktion wird aus Fig. 2 näher ersichtlich. Es ist ein Quecksilbermanometer, bei welchem die durch die Druckunterschiede hervorgerufenen Änderungen der Quecksilberhöhen in den Schenkeln durch Mikrometerschrauben gemessen werden. Man ging aus von dem Heringschen Manometer. Dieses hatte nur in einem Schenkel eine Mikrometerschraube, im anderen eine feste Spitze, auf welche mit Barometerrohr und Standzylinder eingestellt wurde. Man erhielt also den Druckunterschied als Differenz der zwei Schraubeneinstellungen. Durch Verwendung einer feingearbeiteten Platiniridiumspitze gelang es Hering, den Moment der Berührung zwischen Schraubenspitze und Quecksilberoberfläche in exakter Weise auf elektrischem Wege zu konstatieren. Die hierbei besonders durch die Schwankungen des atmosphärischen Druckes hervorgerufenen Unsicherheiten zu umgehen, wurde zunächst dadurch versucht, daß man das Barometerrohr einfach wegließ und in den beiden

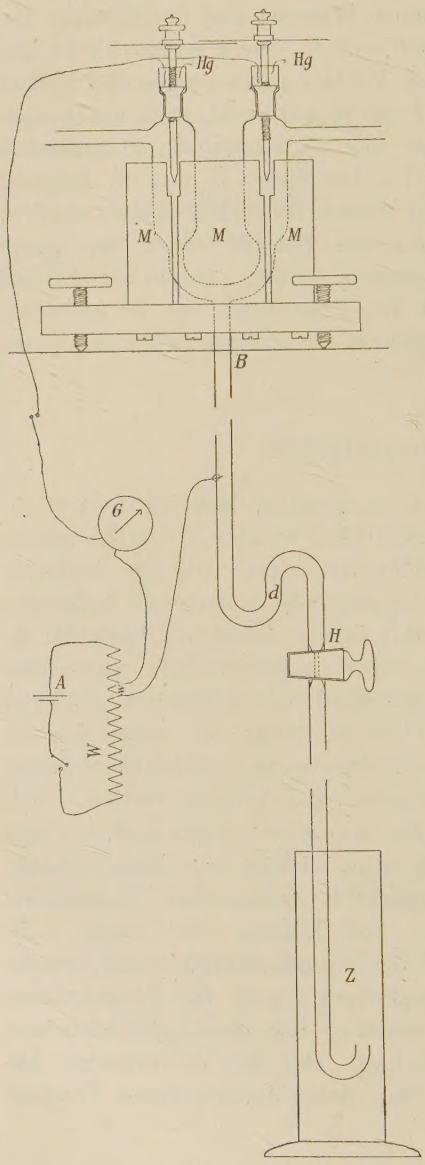

Fig. 2.

Schenkeln die Verschiebung der Quecksilberhöhen durch zwei ebensolche Mikrometerschrauben bestimmte. Erst durch Verwendung von Quecksilber, das durch Destillieren und Ausschütteln gereinigt worden war, ergab die elektrische Methode auch hier zuverlässige Einstellungen. Und auch da noch verloren sie nach einigen Wochen an Zuverlässigkeit. Denn in dieser Zeit konnten eben auch die geringsten, doch noch im Quecksilber enthaltenen Verunreinigungen an die Oberfläche der Kuppen steigen und so zur Verschlechterung des elektrischen Kontaktes beitragen. Glücklicherweise fand man, daß man immer vorzügliche Einstellungen erhielt, wenn man in der Nähe des Manometers kleine elektrische Funken überspringen ließ. Diese Erscheinung, deren Ursache offenbar Kohärerwirkung ist, wurde sorgfältig in bezug auf ihre Zuverlässigkeit ausprobiert. War der Stand des Quecksilbers längere Zeit unverändert geblieben, so erhielt man ohne die kleinen Funken bei Anwendung von nicht hervorragend reinem Quecksilber unsichere Einstellungen, welche oft um einige $^1/_{100}$ mm voneinander abwichen. Auch zeigte dann das Galvanoskop nicht gleich den vollen Ausschlag an. Ließ man jedoch bei der Ablesung die Funken überspringen, so erhielt man stets exakt dieselbe Einstellung, und das Galvanoskop zeigte sofort den vollen Ausschlag. Aber es war noch ein weiterer Übelstand da. Sollten nämlich Drucke gemessen werden, die sehr langsam anstiegen, so bildete sich die eine ansteigende Kuppe sehr gewölbt, die andere, sinkende, sehr flach aus. Trotzdem die Manometerschenkel eine lichte Weite von 22 mm hatten, mußte das wegen der Kapillardepression des Quecksilbers zu ziemlichen Ungenauigkeiten führen. Es wurde deshalb wieder ein Barometerrohr angebracht und durch Senken und Heben des Quecksilbers die Kuppen gleich ausgebildet, wodurch die durch die Kapillardepression bedingten möglichen Fehler sehr erheblich geringer ausfallen mußten. Man erhielt wie Hering nun auch ohne die kleinen Funken immer brauchbare Einstellungen, selbst dann, wenn das Quecksilber nicht mehr von solch großer Reinheit war. Aber die Druckschwankungen in der Atmosphäre zeigten sich jetzt in solchem Maße fühlbar, daß man sich veranlaßt sah, sie durch den Hahn *H* auszuschließen. Fett, welches von letzterem mitgerissen werden

konnte, wurde an der Doppelbiegung bei *d* aufgefangen. So gelangte man allmählich zu der in Fig. 2 dargestellten Form des Manometers.

Die Widerstände *W* und *w*, das Galvanoskop *G* und der Akkumulator *A* dienen zur elektrischen Einstellung. *W* und *w* waren so gewählt, daß die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Quecksilber ungefähr $^1/_{40}$ Volt betrug. Die Ganghöhe der Schrauben betrug 0,25 mm, ihre Teilkreise hatten 250 Partes, so daß der Drehung um einen letzteren eine Verschiebung der Schraubenspitze von 0,001 mm entspricht.

Das Manometer steckte in den Metallklötzen *M*, welche mit der 1,5 cm dicken eisernen Grundplatte fest verschraubt waren. Zur Justierung dienten drei Stellschrauben. Die Aufstellung des Manometers geschah auf einer starken Steinkonsole. Schnelle Temperaturänderungen waren durch die Metallklötze und Anwendung von Watte unschädlich gemacht. Nachdem das Manometer mit dem übrigen Apparat zusammengeblasen war, wurden die Schenkel in den Metallklötzen und das Manometer auf der Steinkonsole mit Wachskolophoniumkitt festgegossen.

Dadurch, daß mit Hilfe des Barometerrohres durch Senken und Heben die Quecksilberkuppen gleich ausgebildet werden konnten, war es zwar möglich, den Einfluß der Kapillardepression erheblich zu vermindern. Daß aber durch die Kapillarität verursachte Unsicherheiten nicht ganz ausgeschlossen waren, ging aus folgendem hervor. Waren die Hähne U_1 und U_2 so gestellt, daß die Schenkel miteinander kommunizierend, das eine Mal verbunden waren mit dem ungesättigten Dampf des reinen Wassers, das andere Mal mit der Phosphorpentoxydröhre *T*, so zeigten die Schrauben verschiedene Einstellungen. Es war immer so, als ob auf der Seite der Schraube II ein kleiner Druck wirkte, der gleich nach der Herstellung der Verbindung 0,015 mm betrug, um langsam bis auf 0,008 mm herabzusinken. Wurde bei der Beobachtung gesenkt und gehoben, so verringerte sich die Differenz auf 0,005 mm. Wurde schließlich die Verbindung nach dem Dampfraum des reinen Wassers wiederhergestellt, so erhielt man wieder die alte Einstellung.

Bei der Messung der Dampfspannungserniedrigung, wo ja

beide Schenkel mit ungesättigtem Wasserdampf erfüllt waren, konnte davon nichts bemerkt werden, auch keine Veränderung in der Einstellung nach Senken und Heben des Quecksilbers, wie z. B. die gleich angegebenen Zahlen zeigen. Die erste Einstellung ergab sich, bevor man das Quecksilber senkte und hob, während die anderen Zahlen die Einstellung danach angeben:

Ablesung an Schraube		Differenzen
I	II	
9,7055	10,1920	+ 0,0585 − 0,0585
9,7640	10,1335	+ 0,0535 − 0,0540
9,7590	10,1380	+ 0,0520 − 0,0525
9,7575	10,1395	

Man sieht, daß die Senkungen bei beiden Kuppen jedesmal ganz genau dieselben sind. Auch wurde während der Messung verschiedentlich gesenkt und gehoben, aber keine in Betracht kommenden Unterschiede gefunden. Ein Beispiel dafür ist in der dritten Messungsreihe einer später auf p. 16 angeführten 0,9445 normal Rohrzuckerlösung, wo nach $7^h 39'$ das Quecksilber gesenkt und gehoben wurde.

Für spätere Zwecke wurde aus diesen Erfahrungen heraus ein vervollkommneteres Manometer konstruiert, von welchem Fig. 3, p. 10 einen Aufriß zeigt. Die lichte Weite der Schenkel betrug hier 32 mm. Bei den Schrauben des neuen Manometers waren Ganghöhe und Teilung wie beim alten. Sie waren jedoch hier länger und ihre Teilkreise so gehalten, daß Drucke bis 30 mm doppelseitig gemessen werden konnten. Die Schraubenmuttern waren nicht wie früher eingekittet, sondern einfacherer Weise eingeschliffen. Die Schenkel steckten fast ganz in den etwas höheren Metallklötzen, in welche zur Beobachtung des Quecksilberstandes Schlitze eingefräst waren.

Die Verbindungen, welche zwischen den einzelnen Apparateteilen für die Druckmessungen herzustellen waren, konnten alle auf einfache, bequeme Art durch Drehen der beiden Hähne U_1 und U_2 geschehen, deren Bohrung 5 mm betrug. Ihre Konstruktion und Wirkungsweise geht ohne Mühe aus Fig. 1 hervor.

Es mag nicht unbedenklich erscheinen, bei der Messung von solch unbedeutenden Druckdifferenzen, wie sie hier vorkommen, die Verbindungen durch Hähne herzustellen. An einer früheren Anordnung wurden solche Verbindungen durch

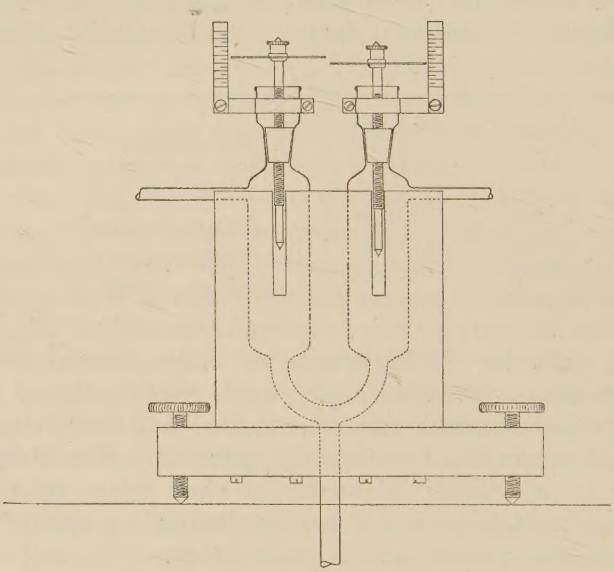

Fig. 3.

Hähne hergestellt, deren Bohrung nur 3 mm betrug, und es konnten keine Störungen hierdurch bemerkt werden, wenn die Hähne immer sorgfältig behandelt wurden. Um ganz sicher zu gehen, wählte man hier die Bohrung 5 mm, und aus späteren Angaben wird ersichtlich sein, daß diese Bedenken sich wirklich erübrigen.

Die Evakuation

des Apparates geschah durch eine selbsttätige Quecksilberpumpe Neesenscher Konstruktion, welche mit Rohr r in Verbindung stand und zwar das Manometer und die Trockenröhre T durch Hahn H_3, die Dampfräume von Lösung und Wasser durch die Hähne H_1 und H_2. Im letzten Fall wird

das beim Evakuieren verdampfende Wasser in den Trockenröhren T_1 und T_2 aufgefangen. Die Trockenröhre T_1, welche das aus der Lösung verdampfende Wasser auffängt, befindet sich bei s eingeschliffen in der weiteren Röhre R_1, welche durch den Schliff S abgeschlossen ist; durch Herausnehmen der Trockenröhre T_1 konnte so als ihre Gewichtsdifferenz die Menge des der Lösung beim Evakuieren entzogenen Wassers festgestellt werden. Beschickt wurden die Trockenröhren mit Phosphorpentoxyd, und bei T_1 waren die Enden gut mit Glaswolle abgeschlossen, um Fehlern durch Stäuben nach außen vorzubeugen. Die Verbindungen zwischen den Dampfräumen und den Trockenröhren konnten durch Quecksilberverschlüsse unterbrochen werden, welche mit dem Quecksilbergefäß der Neesenschen Pumpe in Verbindung standen. Bei dieser steht ja das Quecksilbergefäß fest und das Senken und Heben des Quecksilbers geschieht dadurch, daß es abwechslungsweise mit einer Wasserstrahlluftpumpe und der atmosphärischen Luft verbunden wird. Auf diese Weise geschah das Öffnen und Schließen der Verschlüsse mit dem Auf- und Absteigen des Quecksilbers der Pumpe und so war die Einrichtung getroffen, daß die Dampfräume mit den Trockenräumen allemal bloß dann verbunden waren, wenn das Quecksilber der Pumpe unten war. Durch zweckentsprechend angebrachte Hähne konnte jeder der Quecksilberverschlüsse für sich in Tätigkeit gesetzt werden. Es wurde darauf gesehen, daß die Verbindung zwischen den Dampfräumen und der Trockenröhre jedesmal nur ganz kurz dauerte, um den Wasserverlust möglichst zu verkleinern. Schon bei einer früheren Anordnung schien es nicht unwahrscheinlich, daß die beim Evakuieren sich verflüchtigenden Wassermengen nicht so gering seien, um keine in Betracht kommende Konzentrationsänderung hervorzurufen. Bei genauer Untersuchung zeigte es sich in der Tat, daß, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, leicht Konzentrationsänderungen von über 5 Proz. auftreten können. Durch die beschriebenen Vorkehrungen ließ es sich erreichen, daß die auftretenden Konzentrationsänderungen sich innerhalb 3 Proz. hielten. Beispielsweise hatte bei einer 0,9445 normal Rohrzuckerlösung der Schliff ursprünglich 6,3305 g einer Lösung, deren Konzentration sich zu 0,9188 berechnete, es waren darin

enthalten 1,5147 g Rohrzucker und 4,8158 g Wasser. Die Trockenröhre nahm um 0,1318 g zu, so daß die Lösung bloß noch 4,6840 g Wasser enthielt und die oben angegebene Konzentration annahm (0,9445).

Sehr unangenehm machte sich beim Evakuieren das Spritzen der Flüssigkeiten bemerkbar. Nur mit Aufwendung größter Sorgfalt konnte es vermieden werden. Lösung und Wasser von allen absorbierten Gasresten frei zu halten, war kaum zu erreichen. Beide gaben selbst nach öfterem, bis zum harten Ausschlagen des Quecksilbers gehenden Nachpumpen noch Gasreste ab, und zwar in verschiedenem Maße. Das Wasser mehr, die Lösung weniger, trotzdem die Menge der letzteren dreimal größer war. An den Luftblasen der Pumpe war das deutlich zu erkennen, man sah es aber auch bei den Messungen, wo die Drucke anfangs ein klein wenig größer waren, um dann auf einen konstanten Wert herabzugehen. Durch das Kommutieren der Drucke mußten sich ja die verschiedenen Mengen der abgesonderten Gasreste allmählich ausgleichen. Das reine Wasser, welches selten zu erneuern war, wurde natürlich im Lauf der Zeit, da stets unter Vakuum stehend, immer ärmer an absorbiertem Gas, so daß schließlich die Gasreste in der immer wieder frischen Lösung überwogen und die Drucke von anfänglich kleinerem, bis zu einem konstanten Werte anstiegen. Wurde das reine Wasser gelegentlich erneuert, so wiederholte sich das alles. Diese Einflüsse kamen deshalb so zur Geltung, weil die Volumina der Manometerräume verhältnismäßig klein, je ca. 25 ccm, waren. Bei den Manometern, welche Dieterici anwandte, waren diese erheblich größer und daher diese Einflüsse viel weniger bemerkbar.

Die Kleinheit dieser Volumina war aber von Vorteil, weil dadurch die Wassermenge, welche beim Kommutieren jedesmal aus dem Platinfläschchen verdampfen, bzw. in der Lösung sich niederschlagen mußte, sehr klein wurde; wie eine einfache Berechnung ergibt, bei einer Normallösung ungefähr 0,0025 mg. Infolgedessen waren auch die hierdurch bedingten Temperaturdifferenzen nur ganz gering, so daß sie rasch ausgeglichen waren und es möglich wurde, die Messung öfters zu wiederholen. Zu einer Messung war nur eine Zeit von 5 Min. er-

forderlich, wie aus gleich nachher mitgeteilten Messungen hervorgeht. Der neue Druck stellte sich nach dem Kommutieren sofort beinahe in seiner vollen Größe her, nur der letzte Anstieg dauerte etwas länger.

Zeit	Ablesung an der Schraube		Hieraus berechneter Druck in mm Quecksilber
	I	II	
$12^h 29^m$	9,9325	9,9590	
12 32	9,9710	9,9985	+0,0780
12 35	9,9700	9,9900	+0,0775
12 38	9,8910	9,9205	+0,0788
12 41	9,8900	9,9215	+0,0788
8 13	10,0380	9,8920	
8 18	10,0000	9,8530	0,0385
8 23	9,9995	9,8335	0,0385
8 28	9,9990	9,8335	0,0390
8 33	9,9990	9,8340	0,0385
8 38	10,0370	9,8935	0,0388
8 43	10,0370	9,8935	0,0388
8 48	10,0370	9,8935	0,0388

Das Bad konstanter Temperatur von 0°.

Besondere Sorgfalt erforderte das Bad konstanter Temperatur, dessen Einrichtung durch Fig. 4 erläutert wird. Das Doppelgefäß befindet sich in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von 8 cm Weite und 45 cm Länge. Die Glasröhre erhielt eine Füllung von einem Gemisch destillierten Wassers und feinzerkleinertem Eis, das durch Ausfrierenlassen von destilliertem Wasser hergestellt worden war. Sie war umgeben von einem Gemisch gewöhnlichen Eises und Wasser in einem größeren zylindrischen Zinkgefäß von 50 cm Höhe und 30 cm Durchmesser. Letzteres war doppelwandig und mit einer wärmeisolierenden Umflechtung (in der Figur nicht besonders gezeichnet) versehen, so daß

der Eisverbrauch ein ziemlich geringer wurde. Durch einen Holzdeckel und Anwendung von Watte war auch der Wärmezufuhr nach oben wirksam vorgebeugt. Die Glasröhre war in einem starken durchbohrten Holzklotz befestigt und wurde dadurch an zwei in die Decke eingegipsten Eisenstäben festgeklemmt. Das Zinkgefäß stand auf einem Bockstativ, so daß das Doppelgefäß behufs frischer Beschickung leicht zugänglich war. Wenn man dann das Doppelgefäß in das Eisbad hereinbrachte, so kühlten sich die oberen Glasteile rascher ab, als die die Flüssigkeiten enthaltenden. Die Folge davon war, daß sich an den ersteren etwas Wasser niederschlug, das jedoch wieder nach der Lösung zurückdestillierte und zwar bei den konzentrierteren Lösungen verhältnismäßig rasch, während bei den verdünnteren Lösungen sehr lange Zeit dazu erforderlich war. Bevor man das ganze Doppelgefäß in das Eisbad einsenkte, brachte man deshalb eine Zeitlang nur den untersten Teil davon, wo es Lösung und Wasser enthielt, in Eis und Wasser und hob erst darauf allmählich das Eisbad, bis es genügend weit darin war. Um ein Urteil gewinnen zu können über die Konstanz des Eisbades, wurden bei einigen Lösungen mehrere Messungsreihen beobachtet. In der nachfolgenden Tabelle ist die Messung einer 0,9445 normal Rohrzuckerlösung wiedergegeben, bei der drei Messungsreihen beobachtet wurden.

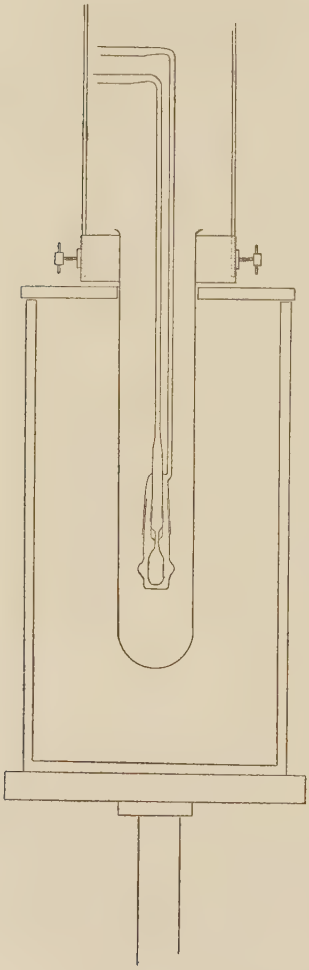

Fig. 4.

Zeit	Ablenkung an der Schraube		Dampfdruck-verminderung in mm Hg
	I	II	
	1. Messungsreihe		
vorm.			
$11^h 03^m$	9,9345	10,0405	
			0,0818
11 10	9,8530	9,9588	
			0,0813
11 16	9,9335	10,0405	
			0,0808
11 22	9,8535	9,9590	
			0,0808
11 28	9,9340	10,0400	
			0,0808
11 34	9,8535	9,9590	
			0,0808
11 40	9,9340	10,0400	
			0,0805
11 46	9,8540	9,9595	
			0,0805
11 52	9,9340	10,0400	
			0,0808
11 58	9,8540	9,9585	
			0,0805
12 04	9,9340	10,0395	
			0,0803
12 10	9,8540	9,9590	
			0,0805
12 16	9,9345	10,0395	
	2. Messungsreihe		
nachm.			
$3^h 12^m$	9,9325	10,0430	
			0,0823
3 18	9,8510	9,9600	
			0,0818
3 24	9,9325	10,0420	
			0,0813
3 30	9,8520	9,9600	
			0,0810
3 36	9,9325	10,0415	
			0,0808
3 42	9,8525	9,9600	
			0,0805
3 48	9,9325	10,0410	
			0,0808
3 54	9,8525	9,9595	
			0,0808
4 00	9,9325	10,0410	
			0,0805
4 06	9,8530	9,9595	
			0,0805
4 12	9,9330	10,0405	

Zeit	Ablesung an der Schraube		Dampfdruck-verminderung in mm Hg
	I	II	
	3. Messungsreihe.		
nachm.			
$6^h 45^m$	9,8495	9,9615	
			0,0813
6 51	9,9300	10,0435	
			0,0803
6 57	9,8505	9,9625	
			0,0800
7 03	9,9300	10,0430	
			0,0800
7 09	9,8510	9,9620	
			0,0805
7 15	9,9310	10,0430	
			0,0803
7 21	9,8515	9,9620	
			0,0798
7 27	9,9310	10,0420	
			0,0798
7 33	9,8520	9,9615	
			0,0800
7 39	9,9315	10,0420	
			0,0803
7 45	9,9555	9,8575	
			0,0800
7 51	10,0300	9,9430	
			0,0800
7 57	9,9515	9,8615	

Die zwei ersten Messungsreihen zeigen eine sehr befriedigende Übereinstimmung, auch die dritte weicht im Mittelwert nur um 0,0005 mm ab. Ihre Einzelwerte weichen ebenfalls mehr voneinander ab als bei der ersten und zweiten Reihe. Sehr wahrscheinlich ist letzteres darauf zurückzuführen, daß es während ihrer Beobachtungszeit erheblich unruhiger im Gebäude war. Es wurden noch bei einer weiteren Lösung mehrere Messungsreihen beobachtet, deren Ergebnisse ebenfalls, wenn auch nicht so ausführlich, mitgeteilt seien.

1. Messungsreihe, vorm. $10—11^h$, Mittelwert 0,0275 mm
2. „ nachm. $6—7^h$ „ 0,0276 „
3. „ nächst. vorm. $6—7^h$ „ 0,0274 „

Auch hier kann die Übereinstimmung eine recht befriedigende genannt werden.

Früher wurden für das innere Eisbad engere Glasröhren verwendet. Man erhielt dabei Messungsreihen, welche in ihren

Einzelwerten auch nicht viel größere Unterschiede aufwiesen, aber deren Mittelwerte größere Abweichungen zeigten. Man vermutete, daß Konzentrationsänderungen an der Oberfläche der Lösung die Ursache davon wären. Es wurde deshalb eine Rührvorrichtung angebracht, welche während der Messung von außen mit Hilfe eines Elektromagneten betätigt werden konnte. Doch ließ sich ein Einfluß hierdurch nicht feststellen, und es konnte nur die Erfahrung Dietericis bestätigt werden, daß Fehler hierbei nicht auftraten. Es scheint, daß es notwendig ist, daß das Doppelgefäß allseits von einer genügend dicken Schicht einer Mischung von reinem Wasser und Eis umgeben ist.

Die Messungen

erstreckten sich auf Lösungen der Nichtelektrolyten, Rohrzucker, Dextrose, Erythrit, Harnstoff und Acetamid. Mit Ausnahme des Rohrzuckers, der von Merck stammte, waren alle Stoffe vom hiesigen Physiologisch-Chemischen Institut freundlichst zur Verfügung gestellt. Bei der Herstellung der Lösung wurde mit der notwendigen Sorgfalt verfahren. Die Konzentration ist in Raoultscher Zählung angegeben, bei der ja die Normallösung ein Grammolekül des Stoffes in 1000 g Lösungsmittel enthält. Die Konzentrationen der beobachteten Lösungen bewegen sich ungefähr zwischen normal und $^1/_8$ normal. Zu noch größeren Verdünnungen herunterzugehen, schien nicht ratsam, da bei diesen äußerst geringen Drucken die relativen Fehler zur groß wurden. Die Messung ging in der Weise vor sich, daß, nachdem die Gasreste etwa zwei Stunden vorher nochmals weggepumpt waren, die Dampfräume der Lösung und des Wassers mit den Manometerschenkeln verbunden waren. Waren die Einstellungen konstant geworden, so wurden die Drucke kommutiert, und nachdem wieder Konstanz der Einstellung erreicht war, wiederum abgelesen. Man erhielt so die doppelte Dampfspannungsverminderung als Summe der Unterschiede in den Quecksilberhöhen der Schenkel.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Substanzen mit ihren Molekulargewichten enthalten, in der

zweiten ihre Konzentrationen, in der dritten die gemessenen Erniedrigungen und in der vierten die aus dem Raoultschen Gesetz berechneten, welches bekanntlich für Nichtelektrolyten folgendermaßen lautet:

$$\varepsilon = e \frac{\mu}{\mu + \mu'}.$$

Dabei bedeutet ε die Erniedrigung, e die Dampfspannung des Lösungsmittels, μ die Zahl der gelösten und μ' die Zahl der lösenden Moleküle. Dieterici berechnet die sogenannte molekulare Erniedrigung als Quotient von gemessener und Konzentration. Dies ist nur berechtigt, wenn im Nenner μ gegen μ' verschwindet. Es ist nun z. B. bei einer Normallösung $\mu = 1$ und $\mu' = 55{,}506$, bei dieser Konzentration ist also keineswegs μ im Nenner zu vernachlässigen. Erst für noch erheblich verdünntere Lösungen wäre dies zulässig. Die molekularen Erniedrigungen sind jedoch in der fünften Spalte berechnet, um einen Vergleich mit Dietericis Messungen zu erleichtern. Die letzteren werden sodann aus gleichen Gründen ebenfalls aufgeführt.

Substanz	Molekulargewicht	Konzentration	Dampfdruckverminderung gemessene	berechnet	molekulare
Rohrzucker	342,1	1,1040	0,0925	0,0893	0,0838
		0,9445	0,0804	0,0766	0,0851
		0,4726	0,0360	0,0387	0,0712
		0,3475	0,0275	0,0285	0,0791
		0,2334	0,0164	0,0192	0,0703
		0,1457	0,0103	0,0120	0,0706
		0,1209	0,0082	0,0100	0,0678
Dextrose .	198,1	1,0560	0,0793	0,0855	0,0751
		0,5291	0,0381	0,0433	0,0720
		0,2593	0,0188	0,0213	0,0723
		0,1307	0,0085	0,0108	0,0650
Erythrit .	122,1	1,0060	0,0798	0,0815	0,0794
		0,4927	0,0373	0,0403	0,0757
		0,2464	0,0166	0,0202	0,0674
		0,1240	0,0081	0,0102	0,0653

Substanz	Molekulargewicht	Konzentration	Dampfdruckverminderung gemessene	berechnet	molekulare
Harnstoff .	60,1	1,0100	0,0721	0,0818	0,0715
		0,7490	0,0572	0,0610	0,0764
		0,5496	0,0429	0,0449	0,0783
		0,5006	0,0390	0,0410	0,0778
		0,3645	0,0278	0,0299	0,0763
		0,2508	0,0210	0,0206	0,0837
		0,1244	0,0088	0,0102	0,0708
Acetamid .	59,1	0,9804	0,0725	0,0795	0,0739
		0,4821	0,0363	0,0394	0,0753
		0,2568	0,0178	0,0211	0,0693
		0,1192	0,0077	0,0098	0,0646

Messungen von Dieterici 1897.

Substanz	Konzentration	Dampfdruckverminderung gemessene	molekulare
Rohrzucker . . .	0,991	0,0874	0,088
	0,506	0,0405	0,080
	0,255	0,0199	0,078
	0,116	0,0078	0,067
Dextrose	0,989	0,0781	0,079
	0,494	0,0377	0,076
	0,234	0,0152	0,066
	0,125	0,0084	0,067
Harnstoff	0,996	0,0704	0,071
	0,494	0,0341	0,069
	0,269	0,0171	0,064
	0,135	0,0085	0,063

Messungen von Dieterici 1899.

Rohrzucker . . .	1,0122	0,0916	0,0905
	0,4992	0,0433	0,0870
	0,2653	0,0223	0,0840
	0,1506	0,0127	0,0840

Messungen von Dieterici 1899 (Fortsetzung).

Substanz	Konzentration	Dampfdruckverminderung	
		gemessene	molekulare
Glycerin	1,0277	0,0833	0,081
	0,5038	0,0407	0,081
	0,2441	0,0206	0,084
	0,1180	0,0096	0,081
Harnstoff	1,058	0,0800	0,076
	0,4989	0,0393	0,079
	0,2699	0,0219	0,081
	0,1253	0,0101	0,081

Die Übereinstimmung kann man in Anbetracht dieser schwierigen Verhältnisse als befriedigend bezeichnen. Die Werte, die für auch von Dieterici beobachteten Lösungen gefunden wurden, sind hier fast immer niedriger. Der Grund dürfte in den beim Evakuieren nicht zu vermeidenden Wasserverlusten zu suchen sein, welche Dieterici nicht berücksichtigte. Aber der allgemeine Schluß Dietericis, daß bei dem beobachteten Konzentrationsgebiet die molekularen Dampfdruckverminderungen nicht gleich, sondern bei verschiedenen Nichtelektrolyten andere seien, kann auch aus den hier in dieser Arbeit gefundenen Beobachtungen gezogen werden.

Nach alledem schien es fast aussichtslos, bei solchen Messungen noch erheblich bessere Werte zu erhalten und mit dem beschriebenen Apparat konnte man in der Tat nichts wesentlich Weiteres mehr erreichen. Dies gelang erst mit Hilfe eines neuen Apparates.

Die neue Anordnung

ist im Prinzip von der alten nicht verschieden. Von besonderer Bedeutung war nur die Verwendung des vervollkommneten Manometers, wie es auf p. 9 und 10 schon beschrieben ist. Die beiden Hähne U_1 und U_2 wurden durch einen Vierwegehahn, der im Gebrauch etwas einfacher war, ersetzt. Seine Bohrung betrug 6 mm. Um beim Evakuieren jegliche Konzentrationsänderung zu vermeiden, wurde statt

der Trockenröhren T_1 und T_2 eine U-Röhre angewandt, welche, durch eine Kältemischung auf sehr niedrige Temperatur gebracht, die aus dem Doppelgefäß sich verflüchtigende Wassermenge durch Angefrieren auffing. Nach beendetem Auspumpen wurde die U-Röhre wieder auf höhere Temperatur gebracht, so daß das aufgefangene Wasser nach dem Doppelgefäß zurückdestillierte. Es zeigte sich die Abkühlung der U-Röhre durch

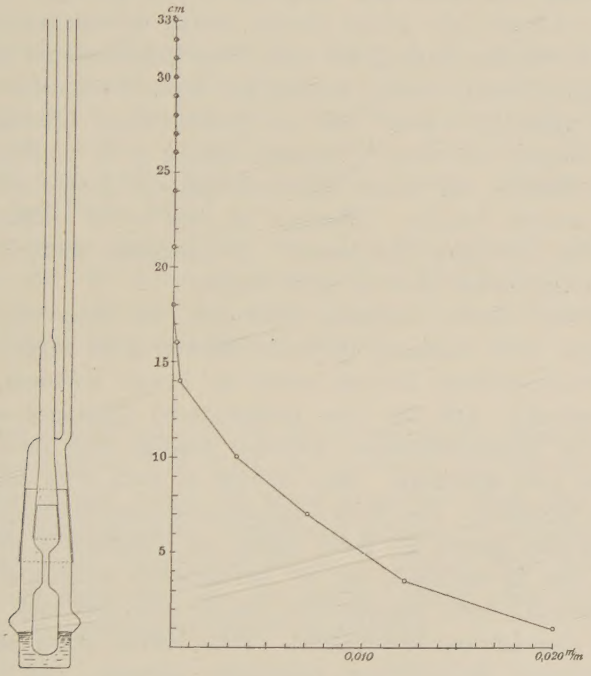

Fig. 5.

eine Kältemischung von zerkleinertem Eis und Kochsalz nicht als genügend, um jeglichen Verlust von Wasserdämpfen nach der Pumpe hin zu verhindern. Genau ausgeführte Bestimmungen des spezifischen Gewichts der Lösung vor und nach der Messung ergaben erst dasselbe, nachdem man zur Abkühlung Kohlensäureschnee und Äther gebrauchte.

Fernerhin wurde untersucht, ob und wieweit ein Einfluß sich bemerkbar macht, je nachdem das Doppelgefäß mehr

oder weniger tief in die Eismischung getaucht war. Das Ergebnis gibt die Kurve in Fig. 5 wieder. Das Doppelgefäß war zu Anfang ganz tief eingetaucht. Nachdem Konstanz der Einstellung sich zeigte, wurde das Eisgefäß mehr und mehr gesenkt und je an den bezeichneten Punkten abgelesen. Die Abweichungen von dem ursprünglichen Druck sind als Abszissen aufgetragen, die Entfernung der Oberflächen von Eis und Lösung als Ordinaten. Man sieht, erst nachdem die Entfernung kleiner als 18 cm wurde, treten Abweichungen auf. Die Zeit, welche verging, bis nach dem Kommutieren die Einstellung konstant wurde, betrug bei einer Normallösung, wie früher, ungefähr 5 Min. Bei den verdünnteren Lösungen dagegen länger, bei einer $^1/_8$-normal Lösung z. B. 30 Min. Dies war auffallend, da beim früheren Apparat davon nichts bemerkt werden konnte. Offenbar ist dies so zu erklären, daß die beim dortigen Manometer vorhandenen Fehler durch Kapillardepression noch zu groß waren.

Woher dieses langsame Ansteigen bei den verdünnten Lösungen wohl kommt, ist recht schwierig zu sagen. Temperaturunterschiede können nicht in Frage kommen, wenn man bedenkt, daß bei den verdünnteren Lösungen die auftretenden Wärmestörungen geringer werden und daher auch weniger Zeit erfordern. Man könnte es sich etwa folgendermaßen vorstellen. Der beim Kommutieren überschüssige Dampf schlägt sich zuerst an einer leicht zur Adsorption geneigten Stelle der ja ebenfalls auf 0° befindlichen Glaswand nieder und braucht dann längere Zeit, bis er von dort sich schließlich in der Lösung kondensiert. Dies würde dann auch mit der früheren Beobachtung zusammen stimmen, wo bemerkt wurde, daß beim raschen Einsenken des Doppelgefäßes in die Eismischung sich infolge der rascheren Abkühlung der oberen Glasteile an diesen sich ziemlich Wasser niederschlug. Bei den Normallösungen destillierte dies nun ziemlich rasch (in ca. 20 Min.) wieder zurück, während es bei den $^1/_8$-Normallösungen fast überhaupt nicht zu erleben war.

Nachdem nun so alle Vorsichtsmaßregeln beim Arbeiten festgestellt worden waren, ergaben sich für Rohrzuckerlösungen die in der Tabelle zusammengestellten Werte.

Konzentration	Depression	
	gemessen	berechnet
0,9669	0,07885	0,07842
0,5097	0,04164	0,04168
0,3156	0,02545	0,02589
0,1375	0,01102	0,01132

Dieselben stimmen mit den früher in dieser Untersuchung gefundenen Werten nicht überein, auch nicht mit denjenigen von Dieterici, sondern hier bei Rohrzucker mit den aus dem Raoultschen Gesetz berechneten. Erst wenn die Resultate von noch mehr Stoffen vorliegen, werden weitere Erörterungen am Platze sein.

Der neue Apparat ist von Hrn. Seiferheld aufgebaut worden, da ich selbst durch besondere Umstände daran verhindert war. Er war bei diesen neuen Untersuchungen tätig beteiligt und wird dieselben fortsetzen.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Paschen, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine freundliche Hilfe und Unterstutzung während ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch Hrn. Prof. Dr. Gans fühle ich mich durch das Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, zu besonderem Dank verpflichtet.